

滇虎榛中的化学成分

叶海亚* 陈昌祥 郝小江

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

THE CHEMICAL CONSTITUENTS FROM OSTRYOPSIS NOBILIS

YE Hai-Ya*, CHEN Chang-Xiang, HAO Xiao-Jiang

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

关键词 榛科, 滇虎榛, 化学成分

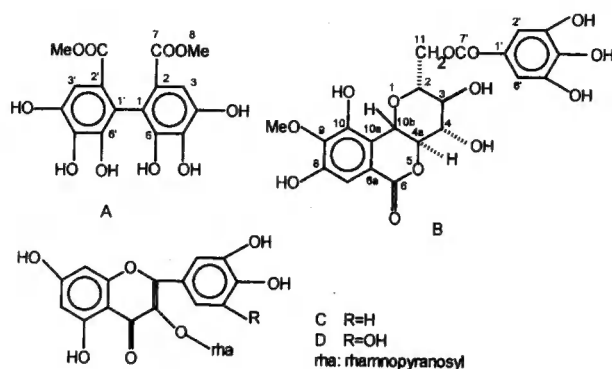
Key words Corylaceae, *Ostryopsis nobilis*, Chemical constituents

榛科(Corylaceae)虎榛子属(*Ostryopsis*)是我国特有属, 仅 2 种。滇虎榛民间用茎皮入药, 有接骨止血之功效(昆明植物研究所编, 1991), 国内外尚无化学成分的研究报道。

采自云南丽江产滇虎榛(*Ostryopsis nobilis* Balf. f. et W. W. Smith)枝叶, 取干粉末 4 kg, 用甲醇回流提取得 623 g 浸膏, 溶于水中, 分别用氯仿, 乙酸乙酯, 正丁醇萃取, 各得 37.3g, 24.5 g 和 177.5 g 萃取物。乙酸乙酯萃取物 24 g, 经硅胶柱层析氯仿-甲醇梯度洗脱得化合物 A(32 mg), B(56 mg), C(547 mg), D(120 mg)4 个成分。

化合物 A: 无色针状结晶(Petrol-EtoAc)。mp 187~190℃。FAB-MS(m/z): 367($M+1$)⁺(75%), M^+ 366($C_{16}H_{14}O_{10}$), 183($C_8H_7O_5$)⁺(100%)。¹H NMR(400MG, DMSO): δ 6.94(2H, s, H-3 and H-3'), 3.67(6H, s, 3H-8 OCH₃; 3H-8' OCH₃)。 ¹³C NMR(100.6MHz, DMSO): δ 108.68(C-1'), 119.55(c-2, 2'), 108.68(C-3, 3'), 145.63(C-4, 4'), 138.49(C-5, 5'), 145.63(C-6, 6'), 166.43(C-7, 7'), 51.59(C-8, 8')。以上数据说明化合物 A 为(R)-六羟基联苯邻二甲酸甲酯 [dimethyl (R)-hexahydroxy diphenolate]。与文献(Fumio Hashimoto 等, 1989)报道数据基本一致。

化合物 B: 无色针晶(MeOH-CHCl₃)。mp 169~172℃。FAB-MS(m/z): 481[$M+1$]⁺(100%)。 M^+ 480($C_{21}H_{20}O_{13}$)⁺。EIMS(70eV, m/z): 328($C_{14}H_{15}O_9$)⁺(87%), 310($C_{14}H_{14}O_8$)⁺(14%), 237($C_{11}H_9O_6$)⁺(34%), 208($C_{10}H_8O_5$)⁺(100%), 170($C_7H_6O_5$)⁺(76%), 153($C_7H_5O_4$)⁺(84%)。 ¹H NMR(400MHz, C₅D₅N): δ 7.94(2H, s, H-2', H-6'), 7.20(1H, s, H-7), 5.33(1H, d, J=1.7Hz, H-10b), 5.28(1H, d, J=7.3Hz, H-4a), 4.78(1H, dd, J=12Hz, 6.6Hz, H-4), 4.55(1H, t, J=9.8Hz, H-11a), 4.46(1H, t, J=8.8Hz, H-11b), 4.17(1H, t, J=9.2Hz, H-2), 4.36(1H, ddd, J=2.5Hz, 1.5Hz, H-3)。 ¹³C NMR(100.6MHz C₅D₅N): δ 81.16(C-2), 71.69(C-3), 75.39(C-4), 80.66(C-4a), 164.35(C-6), 119.51(C-6a), 111.35(C-7), 152.78(C-8), 142.16(C-9), 149.34(C-10), 116.42(C-10a), 74.30(C-10b), 64.48(C-11), 60.36(OCH₃), 120.85(C-1'), 110.49(C-2', 6'), 147.70(C-3', 5'), 141.35(C-4'), 167.32(C-7')。上述数据与文献(Takashi Yoshida 等, 1982)相符, 但未做全指定, 我们对上述数据做了归宿。化合物 B 的结构为 11-O-galloyl bergenin。



化合物 C: 黄色针状 (CHCl_3). mp. $180 \sim 183^\circ\text{C}$. FAB-MS(m/z): 449(70%), $\text{M}^+448(\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11})^+$, $302(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7)^+(100\%)$, $146(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)^+(10\%)$. ^1H NMR(400MHz, DMSO): $\delta 7.27(1\text{H}, \text{dd}, J=8.4\text{Hz}, 2.5\text{Hz}, \text{H}-6')$, $7.26(1\text{H}, \text{d}, J=2.3\text{Hz}, \text{H}-2')$, $6.86(1\text{H}, \text{d}, J=8.0\text{Hz}, \text{H}-5')$, $6.39(1\text{H}, \text{d}, J=1.6\text{Hz}, \text{H}-8)$, $6.20(1\text{H}, \text{d}, J=1.6\text{Hz}, \text{H}-6)$, $5.25(1\text{H}, \text{rha}-\text{C}-1'')$, $0.80(3\text{H}, \text{d}, J=5.6, \text{rha}-\text{C}-6'')$. ^{13}C NMR(400MHz, DMSO), $\delta 156.44(\text{C}-2)$, $134.26(\text{C}-3)$, $177.74(\text{C}-4)$, $161.29(\text{C}-5)$, $98.63(\text{C}-6)$, $164.15(\text{C}-7)$, $93.65(\text{C}-8)$, $157.26(\text{C}-9)$, $104.10(\text{C}-10)$, $121.08(\text{C}-1')$, $115.68(\text{C}-2')$, $145.17(\text{C}-3')$, $148.40(\text{C}-4')$, $115.44(\text{C}-5')$, $120.79(\text{C}-6')$, $101.84(\text{rha}-\text{C}-1'')$, $70.52(\text{rha}-\text{C}-2'')$, $70.42(\text{rha}-\text{C}-3'')$, $71.25(\text{rha}-\text{C}-4'')$, $70.03(\text{rha}-\text{C}-5'')$, $17.42(\text{rha}-\text{C}-6'')$. 以上数据与文献值(Markham 等, 1976)一致, 化合物 C 为槲皮素鼠李糖甙(querctin-3-O-rhamnopyranoside).

化合物 D: 桔黄色片状结晶 (H_2O). mp $199 \sim 200^\circ\text{C}$. FAB-MS(m/z): 465(15%), $\text{M}^+464(\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{12})^+$, $318(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_8)^+(21\%)$, $146(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)^+$. ^1H NMR(400MHz, DMSO): $\delta 6.88(2\text{H}, \text{s}, \text{H}-2', 6')$, $6.37(1\text{H}, \text{d}, J=2.0\text{Hz}, \text{H}-8)$, $6.19(1\text{H}, \text{d}, J=2.0\text{Hz}, \text{H}-6)$, $5.19(1\text{H}, \text{rha}-\text{C}-1'')$, $0.83(3\text{H}, \text{d}, J=6.0\text{Hz}, \text{rha}-\text{C}-6'')$. ^{13}C NMR(400MHz, DMSO): $\delta 157.46(\text{C}-2)$, $134.35(\text{C}-3)$, $177.77(\text{C}-4)$, $161.33(\text{C}-5)$, $98.71(\text{C}-6)$, $164.35(\text{C}-7)$, $93.63(\text{C}-8)$, $156.46(\text{C}-9)$, $104.04(\text{C}-10)$, $119.71(\text{C}-1')$, $107.99(\text{C}-2')$, $145.79(\text{C}-3')$, $136.53(\text{C}-4')$, $145.79(\text{C}-5')$, $107.99(\text{C}-6')$, $101.96(\text{rha}-\text{C}-1'')$, $70.52(\text{rha}-\text{C}-2'')$, $70.50(\text{rha}-\text{C}-3'')$, $71.39(\text{rha}-\text{C}-4'')$, $70.05(\text{rha}-\text{C}-5'')$, $17.49(\text{rha}-\text{C}-6'')$. 该数据与文献值(Markham 等, 1978)符合, 与我们的标准品对照一致. 化合物 D 为杨梅甙(myricetin-3-O-rhamnopyranoside).

致谢 植物样品为我室沈月毛助研协助采集, 物理仪器组测试 ^1H NMR, ^{13}C NMR, FAB-MS.

参考文献

- 中国科学院昆明植物研究所编, 1991. 云南植物志第 5 卷. 北京: 科学出版社, 179
- 中国科学院昆明植物研究所编, 1984. 云南种子植物名录. 上册, 昆明: 云南人民出版社, 666
- Fumio Hashimoto, Gen-ichiro Nonaka, Itsuo Nishioka, 1989. Tannins and Related Compounds. XC.

8-C-Ascorbyl (-)-Epigallocatechin 3-O-Gallate and Novel Dimeric Flavan-3-ols, Oolonghomobisflavans A and B, from Oolong Tea (3). *Chem Pharm Bull* **37**(12): 3255~3263

Takashi Yoshida, Kaoru Seno, Yukiko Takama *et al*, 1982. Bergenin derivatives from *Mallotus japonicus*.

Phytochemistry, **21**(5):1180~1182

Markham K R, Ternai B, 1976. ^{13}C NMR of flavonoids- II. *Tetrahedron*, **32**: 2607~2612

Markham K R, Ternai B, Stanlty R, *et al*, 1978. ^{13}C NMR studies of flavonoids III. *Tetrahedron*, **34**: 1389~1397